

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40406

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 21/068			C 0 1 B 21/068	R
				M
C 0 4 B 35/626			C 0 4 B 35/00	A

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-210193	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成7年(1995)7月27日	(72) 発明者	山田 哲夫 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内
		(72) 発明者	山尾 猛 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部 興産株式会社宇部研究所内

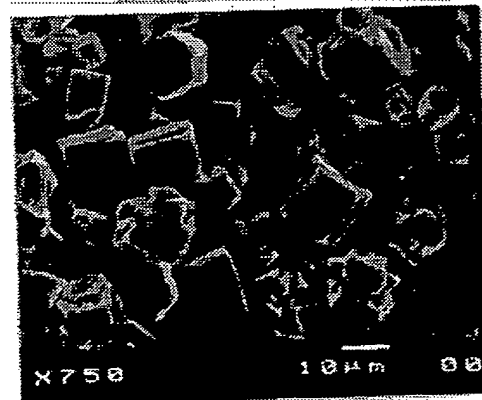
(54) 【発明の名称】 窒化珪素粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒径の揃った平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以上の粗大な窒化珪素粉末及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上であり、 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒の重量分率が10%以下、 $30\mu\text{m}$ 以上の粗粒の重量分率が10%以下であって、粒度分布曲線における10%径と90%径の比率が5以下であることを特徴とする。

図面代用写真



(写真)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上であり、 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒の重量分率が10%以下、 $30\mu\text{m}$ 以上の粗粒の重量分率が10%以下であって、粒度分布曲線における10%径と90%径の比率が5以下であることを特徴とする窒化珪素粉末。

【請求項2】 比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 α 相の重量分率が85%以上であることを特徴とする請求項1記載の窒化珪素粉末。

【請求項3】 アスペクト比（軸長と直径との比率）が0.7～1.5である六角柱状の自形を有する粒子を重量分率で50%以上含有することを特徴とする請求項1又は請求項2記載の窒化珪素粉末。

【請求項4】 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の粉体高密度を有する含窒素シラン化合物及び／又は非晶質窒化珪素粉末を、窒素分圧が0.3気圧以上である窒素含有不活性ガス雰囲気下に結晶化度が1%となる温度と10%となる温度の間を昇温速度 $40^\circ\text{C}/\text{時}$ 以下に制御し、 1450°C 以上 1800°C 未満にまで加熱して焼成することを特徴とする窒化珪素粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、粗大な粒状品からなる高純度窒化珪素粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術及びその問題点】従来、構造用セラミックスである窒化珪素は、強度、靱性、耐熱衝撃性などの機械的特性や耐熱性、耐食性などの種々の特性に優れた材料として、切削チップ、エンジン部品、ガスタービン部材等に利用されている。このような高性能焼結体の製造原料としては、高純度、微粒の窒化珪素粉末が望ましいため、これまでは、このような易焼結性の粉末を製造することに努力が払われてきた。

【0003】これに対し、近年、砥粒やセラミック－金属複合材料に使用する粒度分布の狭い粗大な窒化珪素粉末に対するニーズが高まってきた。このようなニーズに適した窒化珪素粉末の製造方法としては、(1)金属珪素粉末の直接窒化により得られた塊状の窒化珪素粉末を粉碎、分級して所望の粒度分布の窒化珪素粉末を製造する方法、(2)ハロゲン化珪素とアンモニアとを反応させて得られたシリコンジイミド等の含窒素シラン化合物を熱分解した後、高温で加熱、粒成長させて粒状品を製造する方法がある。しかしながら、(1)の方法で製造された粉末は、粒度分布が広く、また金属不純物量、結晶相(α/β 比)などの点で満足 of いく特性を有する粉末が得られていない。(2)の方法で製造された粉末については、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、粗大な粒子を製造することが困難であった。例えば、セラミック－金属複合材料の用途の一つであるセラミックヒーターの製造においては、安定した電圧－電流特性を実現

するために、粒度分布の狭い平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以上の窒化珪素粉末が必要であるが、このような粉末を再現性良く安定的に製造することができなかった。

【0004】

【発明の目的】本発明の目的は、前記問題点を解決し、粒径の揃った平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以上の粗大な窒化珪素粉末及びその製造方法を提供するものである。

【0005】

【問題点を解決するための手段】本発明者等は、含窒素シラン化合物及び／又は非晶質窒化珪素粉末の焼成条件と生成する結晶質窒化珪素粉末の粒径及び粒度分布との相関について種々検討した結果、粉体高密度が特定の範囲にある含窒素シラン化合物及び／又は非晶質窒化珪素粉末を、特定の昇温スケジュールで焼成した場合に、結晶質窒化珪素粉末の粒成長が進行し、粒径の揃った平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以上の粗大な窒化珪素粉末が得られることを知見した。すなわち、本発明は、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上であり、 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒の重量分率が10%以下、 $30\mu\text{m}$ 以上の粗粒の重量分率が10%以下であって、粒度分布曲線における10%径と90%径の比率が5以下であることを特徴とする窒化珪素粉末に関する。

【0006】本発明の窒化珪素粉末は、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $8\mu\text{m}$ 以上であり、 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒の重量分率が10%以下、好ましくは5%以下、 $30\mu\text{m}$ 以上の粗粒の重量分率が10%以下、好ましくは5%以下であって、粒度分布曲線における10%径と90%径の比率が5以下、好ましくは4以下である。平均粒子径が $5\mu\text{m}$ よりも小さくなると、砥粒にした場合には被加工物の研磨速度が低下して生産性が悪くなる。セラミックヒーターにした場合には、ヒーターが高抵抗となりすぎて、発熱特性が悪くなり、また、抵抗を下げるために、導電性物質の添加量を増やしても、ヒーター間のバラツキが多くなる。 $2\mu\text{m}$ 以下の微粒及び $30\mu\text{m}$ 以上の粗粒の重量分率が10%より多くなると、砥粒として被加工物の面粗度を一定レベルに安定化させることができない。また、セラミックヒーターにした場合、ヒーター特性にバラツキを生じ、一定品質の製品を製造することができない。粒度分布曲線における10%径と90%径の比率が5より大きい場合についても、同様である。

【0007】また、本発明の窒化珪素粉末は、比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 α 相の重量分率が85%以上、好ましくは90%以上であることが望ましい。比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ より大きいと、砥粒にした場合には被加工物の研磨速度が低下して生産性が悪くなる。セラミックヒーターにした場合には、ヒーターが高抵抗となりすぎて、発熱特性が悪くなり、また、抵抗を下げるために、導電性物質の添加量を増やしても、ヒーター間のバラツキが多くなる。また、 α 相の重量分率が85%よりも少ないと、 α 相は β 相よりも高硬度であるので砥粒と

しての研磨性能が低下する。また、セラミックヒーターにした場合、焼成過程において $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移が進行し易くなり、柱状の β 晶が成長して、ヒーター特性にバラツキを生じるので好ましくない。

【0008】さらに、本発明の窒化珪素粉末は、アスペクト比（軸長と直径との比率）が0.7～1.5である六角柱状の自形を有する粒子を重量分率で50%以上含有することが望ましい。このような自形を有する窒化珪素粒子では、特定の結晶面、例えば{1100}面、{1120}面、{0001}面等が粒子の外表面に出ているため、砥粒としての研磨性能が安定して好ましい。また、セラミック-金属複合材料の作製においても、金属に対する濡れ性が一定となり、安定した品質のセラミック-金属複合材料を製造することができる。また、本発明の窒化珪素粉末は、金属不純物量が500ppm以下、好ましくは200ppm以下であり、30 μ m以上の金属異物量が窒化珪素粉末1cm³当たり10個以下、好ましくは5個以下であることが望ましい。金属不純物量が500ppmより多い場合、または30 μ m以上の金属異物量が窒化珪素粉末1cm³当たり10個より多い場合には、セラミックヒーターを作成した場合に電流-電圧特性が一定レベルとならず、一定品質で高信頼性の部品を製造することが難しい。

【0009】本発明の窒化珪素粉末における α 相含有率は、粉末X線回折パターンからのリートベルト解析〔ジャーナル・オブ・マテリアルズ・サイエンス19巻の3115～3120頁（F.Izumi, M.Mitomo and Y.Bando著、1984年出版）参照〕により求めた値である。従来の粉末X線回折手法では、5%以下の微小成分の割合を精度良く測定することが困難であるが、リートベルト解析によれば、微量の結晶相を精度良く定量できる。また、本発明の窒化珪素粉末の粒度分布は、レーザー回折散乱法により測定した。試料の分散には、超音波ホモジナイザーを使用し、屈折率2.02にて測定を行った。

【0010】本発明の窒化珪素粉末は、金属珪素の直接窒化法、シリカ粉末の還元窒化法、イミド分解法等の種々の製造方法を適用して製造することができるが、生成粒子の粒度分布、純度、結晶相の割合等の粉末特性を任意に調整できるイミド分解法が最も適している。イミド分解法では、ハロゲン化珪素とアンモニアとの反応生成物であるシリコンジイミド（Si(NH)₂）、シリコンテトラアミド（Si(NH₂)₄）、シリコンニトロゲンイミド（Si₂N₂NH）等の含窒素シラン化合物及び／又はこれらの熱分解生成物である非晶質窒化珪素粉末の粉体嵩密度を制御し、かつ焼成して結晶化させる際の焼成条件（昇温パターン、雰囲気中の窒素分圧）の設定により、上記の粉末特性を有する窒化珪素粉末を製造することができる。

【0011】すなわち、0.15g/cm³以下の粉体嵩密度を有する含窒素シラン化合物及び／又は非晶質窒

化珪素粉末を、窒素分圧が0.3気圧以上である窒素含有不活性ガス雰囲気下に結晶化度が1%となる温度と10%となる温度の間を昇温速度40℃/時以下に制御し、1450℃以上1800℃未満にまで加熱して焼成することにより、本発明の窒化珪素粉末が得られる。粉体嵩密度が0.15g/cm³を超えた場合には、生成粒子中の微粒子の割合（例えば、2 μ m以下の微粒子の重量分率）が増大し、本発明の目的を達成できない。結晶化度が1%となる温度と10%となる温度の間を昇温速度が40℃/時よりも大きくなると2 μ m以下の微粒子の重量分率が増大し、さらに50℃/時以上になると針状晶の生成割合が急激に増大する。結晶化度が1%となる温度及び10%となる温度は、含窒素シラン化合物及び／又は非晶質窒化珪素粉末の製造履歴によって変化するが、例えば、比表面積400m²/gの非晶質窒化珪素粉末の場合、結晶化度1%となる温度は1300℃、10%となる温度は1350℃である。

【0012】結晶化度が1%となる温度と10%となる温度の間を40℃/時以下の速度で昇温した後は、最高保持温度まで40℃/時以上で昇温してもよいが、300℃/時以上で昇温すると針状晶の生成割合が増大するので好ましくない。最高保持温度は、1450℃以上1800℃未満である。1450℃よりも低い場合には焼成粉末の結晶化度が低下し、非晶質窒化珪素が残留する。また、1800℃以上に温度を上げてても不都合はないが、顕著な効果も認められず、電力消費の無駄となる。また、焼成雰囲気中の窒素分圧が1気圧以下の場合には、1830℃以上で窒化珪素が分解し、塊状のシリコンが生成するので好ましくない。

【0013】焼成雰囲気中の窒素分圧は、通常0.3～100気圧である。窒素分圧が0.3気圧よりも低くなると、2 μ m以下の微粒子の重量分率が増大する。また、窒素分圧が高い程生成粉末の平均粒径が増大していく傾向にはあるものの、雰囲気圧力の上昇と共に供給ガス中に微量含まれている酸素の分圧も上昇し、生成粉末の酸素含有量が増大していく。このため、現実的には、窒素分圧の上限は100気圧程度に限定される。焼成は、通常、窒素雰囲気中で行うが、窒素ガスとヘリウム、アルゴン等の不活性ガスとの混合ガスも使用することができる。

【0014】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1～8及び比較例1～5

－20℃に冷却された直径30cm、高さ45cmの縦型反応槽内の空気を窒素ガスで置換した後、液体アンモニア及びトルエンを仕込んだ。反応槽内では、上層の液体アンモニアと下層のトルエンとに分離した。予め調製したトルエン/四塩化ケイ素の容積比＝3のハロゲン化シラン溶解トルエン溶液を、導管を通じてゆっくり攪拌

されている下層に供給した。トルエン溶液の供給と共に、上下層の界面近傍に白色の反応生成物が析出した。反応終了後、反応液を濾過槽へ移送し、生成物を濾別して、液体アンモニアで四回バッチ洗浄し、精製シリコンジイミドを得た。生成したシリコンジイミドを、窒素雰囲気下に種々の温度で加熱分解して、 $\text{Si}_3\text{N}_2(\text{NH})_3$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ 、非晶質窒化珪素等の中間生成物を得た。また、シリコンジイミドと塩化アンモニウムとの混合物を加熱分解して、クロレイミド($\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Cl}$)を得た。次いで、

これらの中間生成物を黒鉛ルツボに充填し、表1に記載の条件で焼成した。粉体嵩密度は、シリコンジイミド< $\text{Si}_3\text{N}_2(\text{NH})_3$ < $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ <非晶質窒化珪素の順に高くなった。また、比較例では、非晶質窒化珪素粉末をルツボに充填した後、ルツボをタッピングし、さらに粉体嵩密度を上げて焼成を行った。得られた粉末の特性値を表2に示す。

【0015】

【表1】

		原 料			焼 成 条 件				
		中間生成物	炭素含有量 (wt%)	粉体嵩密度 (g/cm ³)	T ₁ (℃)	T ₂ (℃)	T ₁ , T ₂ 間 昇温速度 (℃/h)	最高保持 温 度 (℃)	窒素圧力 (気圧)
実 施 例	1	主としてAmSN	0.14	0.098	1300	1350	10	1550	1.0
	2	AmSN-NI混合物	0.12	0.085	1240	1310	20	1600	1.0
	3	NI-NI混合物	0.10	0.072	1210	1300	15	1500	1.0
	4	主としてDI	0.16	0.058	1260	1320	25	1650	1.0
	5	AmSN-Cl混合物	0.12	0.125	1280	1340	20	1700	0.6
	6	主としてAmSN	0.06	0.094	1300	1350	15	1550	1.0
	7	主としてAmSN	0.14	0.098	1300	1350	10	1650	50
	8	NI-NI混合物	0.10	0.072	1210	1300	15	1750	10
比 較 例	1	主としてAmSN	0.14	0.180	1260	1330	10	1550	1.0
	2	AmSN-NI混合物	0.12	0.080	1240	1310	50	1600	10
	3	NI-NI混合物	0.10	0.075	1210	1300	15	1900	50
	4	主としてDI	0.16	0.054	1260	1320	25	1400	1.0
	5	主としてAmSN	0.12	0.125	1280	1340	20	1550	0.2

AmSN ; 非晶質窒化珪素、NI ; $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ 、NI ; $\text{Si}_3\text{N}_2(\text{NH})_3$ 、DI ; $\text{Si}(\text{NH})_2$ 、Cl ; $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Cl}$
T₁ ; 結晶化度が1%となる温度、T₂ ; 結晶化度が10%となる温度

【0016】

【表2】

		酸素含有量 (wt%)	比表面積 (m ² /g)	粒 度 分 布						α 相含有率 (wt%)	金属不純物量 (ppm)	30 μ m以上の金属異物量 (個/cm ² SN)	自形粒子量 含有率 (wt%)
				平均粒径 (μ m)	$\leq 2\mu$ m (wt%)	$\geq 30\mu$ m (wt%)	10%径 (μ m)	90%径 (μ m)	10%径 90%径				
実 施 例	1	0.35	0.28	13.2	4.1	0	17.9	4.8	3.7	98.0	60	0.30	90
	2	0.56	0.23	15.5	3.3	1.7	21.3	6.1	3.5	97.6	55	0.32	91
	3	0.78	0.19	17.8	2.4	3.2	24.0	7.3	3.3	97.3	65	0.15	93
	4	0.30	0.16	20.2	1.6	4.6	27.2	8.8	3.1	97.1	50	0.25	95
	5	0.42	0.37	8.9	5.5	0	13.3	3.4	3.9	96.5	70	0.35	85
	6	0.84	0.42	7.8	7.2	0	11.2	2.8	4.0	97.5	40	0.10	91
	7	0.92	0.21	17.2	2.7	2.8	23.4	6.9	3.4	95.2	80	0.25	88
	8	0.65	0.16	20.5	1.5	4.8	27.5	9.4	2.9	92.0	45	0.20	92
比 較 例	1	1.15	0.80	3.5	12.5	0	5.2	1.8	2.9	98.2	50	0.15	92
	2	1.36	3.2	2.4	39.0	0	4.2	1.0	4.2	90.6	70	0.30	62 (#8&30%)
	5	0.76	0.95	2.8	28.0	0	4.9	0.8	6.1	96.8	45	0.25	68
	3	0.49	0.12	21.2	1.3	6.2	28.5	5.2	5.5	63	80	0.39	94
	4	1.08	9.2	12.8	8.5	1.2	18.5	2.6	7.5	93.2 (#8&5.8)	60	0.35	83
	6	0.97	0.13	20.8	10.6	11.5	35.3	1.8	19.6	72.0	1500	1.5	<10

【0017】比較例6

造した。

直接窒化法により、以下の製造条件で窒化珪素粉末を製

〔製造条件〕

窒化炉内の酸素濃度 ; 0.005vol%

昇温速度(1150~1450℃の範囲) ; 8℃/時

窒化したインゴットの熱処理条件 ; 1550℃-4h

アトライター粉碎時間 ; 0.5時間

インゴットをアトライターで粉碎して得られた窒化珪素粉末を風力分級し、50 μ m以上の粗大な粒子を除去した。表2に生成粉末の特性を示す。

【0018】〔生成粉末の評価〕

(研磨剤) 上記実施例及び比較例で生成した窒化珪素粉

〔研磨条件〕

ポリシングマシン ; 両面研磨機

ポリシングクロス ; Surfin200(合成スウェードクロス)

スラリー供給量 ; 200cm³/分

ポリシング圧力 ; 200g/cm²

下定盤回転数 ; 60rpm

研磨効果は、研磨能率と表面欠陥で評価した。

研磨効率: 研磨前後の試料の重量減少を、1分間当たりの厚さの変化に換算して、研磨能率を算出した。

表面欠陥: 研磨後の試料表面を表面粗さ計と光学顕微鏡観察を併用して調べ、有害な欠陥の有無を確認した。

【0019】(セラミックヒーター) 窒化珪素粉末(宇部興産(株)製: ESPグレード)、酸化イットリウム及びアルミナを主成分とする原料粉末を平板状に成形し、その表面にタングステン、上記実施例及び比較例で生成した窒化珪素粉末及び酸化イットリウムを主成分とする発熱抵抗体用ペーストを用いて、U字状の発熱抵抗

末に対して、5重量%のクエン酸リチウムを添加して、砥粒濃度20wt%のスラリー状の研磨材を調製し、ガラスディスクの研磨効果を調べた。結果を表3に示す。研磨方法としては、アルミディスク基板に使用されるテスト装置を用い、以下の条件で行った。

体パターンをスクリーン印刷法により厚膜印刷した。発熱抵抗体パターンを乾燥固化した後、電子マイクロメーターを使用して実効発熱部の断面積を測定し、断面積の最大値と最小値との差が断面積の平均値の10%以下になるように管理した。次に、発熱抵抗体パターンを形成した平板状の窒化珪素質成形体の上面に、同一組成の成分を有する平板状の窒化珪素質成形体を重ね、ホットプレス法により200~500kg/cm²の加圧下、1550~1800℃の温度で焼結して発熱素子を作製した。得られた発熱素子の端部を研削加工して、端子部を露出させ、端子部にメタライズ層を被着させてリード線

を取り付け、セラミックヒーターを作製した。同一条件で作製したセラミックヒーター10本につき、まず初期抵抗値のバラツキを測定した。次に、発熱部先端の温度が電圧印加10秒後に1300℃に達する直流電圧(35~65V)を10秒間印加し、その後20秒間圧縮空気を噴き付けて強制冷却し、再び通電して1300℃ま

で昇温するという耐久試験を行った。2000サイクル後の抵抗値を測定し、初期抵抗値と比較して抵抗変化を調べた。測定結果を表3に示す。

【0020】

【表3】

		研磨剤としての評価		セラミックヒーターとしての評価				
		研磨能率 ($\mu\text{m}/\text{分}$)	表面欠陥	初期抵抗値			2000サイクル後の抵抗値	
				平均値 (Ω)	標準偏差	変動係数 (%)	抵抗値 (Ω)	変化率 (%)
実施例	1	1.6	無	48	7.7	16	50	4.2
	2	1.7	無	40	5.3	13	41	2.5
	3	1.8	無	36	4.6	13	37	2.8
	4	1.9	無	32	3.8	12	33	3.1
	5	1.3	無	76	8.5	11	78	2.6
	6	1.3	無	98	9.8	10	100	2.0
	7	1.7	無	36	4.9	14	38	5.6
	8	2.0	無	30	3.4	11	31	3.3
比較例	1	0.5	無	320	135	42	460	43.8
	2	0.3	無	530	280	53	880	66.0
	3	1.0	有	22	13.2	60	29	31.8
	4	0.9	有	128	108	84	190	48.4
	5	0.4	無	410	310	76	630	53.7
	6	1.4	有	84	116	138	182	116.7

【0021】

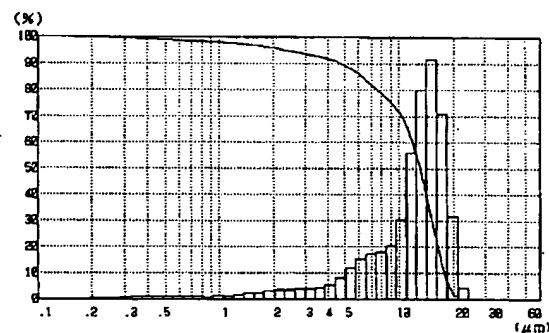
【発明の効果】本発明の窒化珪素粉末は、分布の狭い粗大粒子から構成されており、砥粒やセラミックス-金属複合体の製造原料として好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の実施例1で得られた窒化珪素粉末の粒子構造を表す図面に代える走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】 図2は、本発明の実施例1で得られた窒化珪素粉末の粒度分布曲線を表す図面である。

【図2】

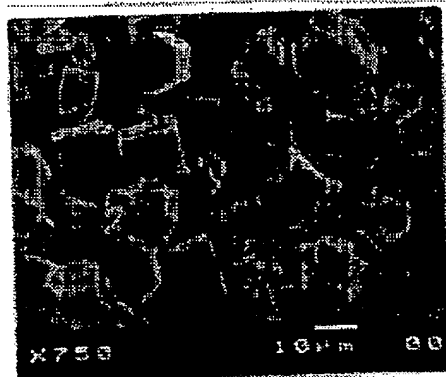


(7)

特開平9-40406

【図1】

図面代用写真



(写真)